

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTY. DOCKET NO. 076397/0124

JC594 U.S. PTO
09/329258
06/10/99

In re Patent Application of
Klaus BUECHER et al.

Serial No.: Unassigned

Filed: June 10, 1999

For: MEMBRANE ELEMENT AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:


The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119, is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Fed. Rep. Germany Patent Application
No. 198 26 161.6 filed June 12, 1998.

Respectfully submitted,

June 10, 1999


Richard L. Schwaab
Reg. No. 25,479

FOLEY & LARDNER
3000 K Street, N.W., Suite 500
Washington, D.C. 20007-5109
Tel: (202) 672-5300



Bescheinigung

Die Celgard GmbH in Wiesbaden/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Membranelement und Verfahren zu seiner Herstellung"

am 12. Juni 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol B 01 D 63/10 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Mai 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Seiler

Aktenzeichen: 198 26 161.6

Membranelement und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft neue Membranelemente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Filter, beispielsweise für die Ultrafiltration, Nanofiltration, Umkehrosmose, Gastrennung oder als Pervaporation.

Unter Membranelementen werden Vorrichtungen verstanden, in denen die meist mechanisch recht empfindlichen Membranen - welche die eigentliche trennende/rückhaltende Funktion ausüben - so angeordnet sind, daß sie den oftmals rauhen Betriebsbedingungen standhalten.

Membranelemente gibt es in unterschiedlichen Bauformen. Weitverbreitet sind die sogenannten Spiralwickелеlemente. Sie bestehen aus einer oder mehreren doppelten Membranlagen deren aktive Trennschichten außen liegen. Diese Doppellagen sind jeweils an drei Seiten miteinander verklebt oder verschweißt und bilden sogenannte Membrantaschen. Die offene Seite ist mit dem Permeatrohr, das im Bereich der Membranlagen perforiert oder mit Bohrungen versehen ist, verklebt. Die Innenseiten der Membrantaschen kommunizieren jetzt nur noch mit dem Permeatrohr. Die Membrantaschen sind um das Permeatrohr gewickelt. Der Zulauf tritt an der Stirnseite in das Element ein und durchströmt es axial zwischen den Membrantaschen. Ein geeigneter Abstandshalter (Spacer) sorgt für eine gute Überströmung und optimale Durchmischung des Zulaufstromes an der Membranoberfläche. Infolge eines Druckunterschiedes tritt von beiden Seiten Permeat in die Membrantaschen. Eine Drainageschicht, bestehend aus einem speziellen Abstandshalter (Permeatspacer), sorgt für einen guten Abfluß zum Permeatrohr, wo es durch dessen Bohrungen abfließen kann (s. Abb.1).

Als semipermeable Membranen können je nach Einsatzzweck Mikro-, Ultra- oder Nanofiltrationsmembranen sowie Umkehrosmose-, Gastrenn- oder Pervaporations-

membranen verarbeitet werden.

5 Solche Elemente finden Anwendung bei der Aufarbeitung von Abwässern, in der Lebensmittelindustrie, in der pharmazeutischen Industrie, bei der Herstellung von Trinkwasser, bei der Trennung von Gasgemischen usw.. Eine Beschreibung für einen typischen Elementaufbau findet man bei Larson, R.E. e.a. "Test results on FT-30 eight-inch-diameter seawater and brackish water reverse osmosis element", Desalination 46 (1983) S.81/90. Eine andere Bauform sind sogenannte "pleated elements", bei denen die Membranen in Falten gelegt und ebenfalls um ein
10 Permeatsammelrohr angeordnet sind. Elemente nach diesem Bauprinzip sind unter anderem kommerziell erhältlich bei der Firma Daicen, Japan. Beispiele: MOLSEP PV04-GN-DUY-L000 oder MOLSEP PV08-VV-DUY-L000

15 Im Betrieb sind solche Elemente meistens in Gehäuse eingebaut, auch Druckrohre genannt. Die Membranelemente in den Druckrohren werden bei der Cross Flow Filtration häufig mit sehr großen Fluidmengen überströmt. Um die Elemente im Betrieb gegen Deformationen zu schützen sind sie im allgemeinen an den Enden mit sogenannten Anti-Telescoping-Devices (ATD) versehen und mit geeigneten Hüllen umgeben, die ihre Stabilität erhöhen. Die ATDs können mit den Membranelementen
20 fest verbunden, an den Enden aufgesteckt oder im Druckrohr angebracht sein. Die Hüllen bestehen oft aus dem Material, das auch als Abstandshalter (Spacer) im Membranelement eingesetzt ist, beispielsweise aus extrudierten Polypropylenkörben, aus Umwicklungen mit Klebeband (aus PVC, Polypropylen oder Polyester) oder harten Schalen aus glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK). Unter extremen
25 Betriebsbedingungen können diese Umhüllungen jedoch häufig nicht mehr ihre Aufgaben erfüllen, werden beschädigt oder verformen sich. So sind die meisten Hüllen, hergestellt aus Klebebändern, bei Temperaturen über 50° C nicht mehr stabil. Auch extrudierte Polypropylenkörbe sind bei höheren Temperaturen nur noch sehr eingeschränkt formstabil. Membranelemente mit harten Schalen aus GFK können beim
30 Kontakt mit Säuren oder Laugen in höherer Konzentration oder durch Lösemittelanteile im Zulaufstrom angegriffen werden. Das kann sich unter anderem in

nachlassender Festigkeit oder im Abplatzen von Flocken aus der Oberfläche bemerkbar machen. Auch bei geringen Überströmungen im Betrieb (bei manchen Anlagen wird im sogenannten Dead-End-Betrieb ohne Überströmung gearbeitet) können Betriebszustände auftreten, die die Membranelemente belasten, z.B. bei der Spülung/Reinigung oder durch unerwünschte Betriebszustände (starke Veränderung des Zulaufstromes, hohe Temperaturen, Druckstöße, allgemeine Bedienungsfehler, usw.).

Auch für den Einsatz von Membranelementen in der Gastrennung und der Pervaporation ist es für den zuverlässigen Betrieb unerlässlich, Deformationen zu vermeiden. Agressive Komponenten im Zulaufstrom können die Integrität der Membranelemente hier ebenso beeinträchtigen, wie extreme bzw. unerwünschte Betriebsbedingungen (Starke Veränderung des Zulaufstromes, hohe Temperaturen, Druckstöße, allgemeine Bedienungsfehler, usw.)

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Membranelemente zur Verfügung zu stellen, die die oben beschriebenen Nachteile nicht mehr aufweisen, die insbesondere Umhüllungen aufweisen, die stabiler sind, als solche gemäß Stand der Technik. Idealerweise sollen die Membranelemente die Kombination folgender Eigenschaften besitzen:

- sicherer Betrieb im Kontakt mit höher konzentrierten Säuren und Laugen auch in Verbindung mit hohen Temperaturen (bis 100°C)
- keine Ablösung von Teilen der Umhüllung bei Kontakt mit Lösemitteln
- sehr hohe mechanische Stabilität, die vergleichbar ist mit der von harten Schalen aus GFK ohne jedoch deren Nachteil aufzuweisen
- Umhüllung aus einem Werkstoff, der auch schon im eigentlichen Membranelement eingesetzt wird.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Membranelement, enthaltend einen Kern und eine Umhüllung, die den Kern umschließt, wobei die Umhüllung aus sich zumindest teilweise überlappenden Polymerfolien gebildet wird, die im Überlappungsbereich

miteinander verschweißt sind.

Weiterhin wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Membranelementen bei dem ein Membrankern mit einer Umhüllung versehen wird, in dem eine funktionalisierte Polymerfolie um den Membrankern gewickelt wird, wobei sich einzelne Lagen der Polymerfolie zumindest in Teilbereichen überlappen und die Polymerfolie zumindest in diesen Teilbereichen durch Energiezufuhr miteinander verschweißt wird.

10 Die erfindungsgemäßen Membranelemente weisen die Nachteile der konventionellen Hüllen nicht mehr auf. Durch die Wahl einer geeigneten Polymerfolie für die Umhüllung kann ein sicherer Betrieb im Kontakt mit höher konzentrierten Säuren und Laugen auch in Verbindung mit hohen Temperaturen (bis 100°C) erreicht werden. Ebenso sind Ablösungen von Teilen der Umhüllung bei Kontakt mit Lösemitteln kaum mehr möglich. Die nach den im folgenden beschriebenen Verfahren hergestellten Umhüllungen weisen eine sehr hohe mechanische Stabilität auf, die vergleichbar ist mit der von harten Schalen aus GFK ohne jedoch deren Nachteil aufzuweisen. In den meisten Fällen ist es möglich die Umhüllung aus einem Werkstoff herzustellen, der auch schon im eigentlichen Membranelement verwendet wird.

20

Die Polymerfolienbahn für die Umhüllung besteht aus einer oder mehreren Lagen einer Polymerfolie mit mindestens einer funktionalisierten Oberfläche. Mehrlagige Polymerfolien können aus gleich- oder verschiedenartigen Folien aufgebaut sein.

25 Als Polymerfolie eignen sich für den hier beschriebenen Einsatzzweck besonders Folien aus Polypropylen (gefüllt, ungefüllt, mit Mikrovoids oder gefüllt und mit Mikrovoids). Folien auf der Basis von Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat (gefüllt, ungefüllt, mit Mikrovoids oder gefüllt und mit Mikrovoids) sind ebenfalls geeignet. Ebenfalls geeignet, wenn auch wegen geringerer chemischer / thermischer Stabilität, sind Folien aus PVC.

30

Unter "funktionalisiert" im erfindungsgemäßen Sinne wird verstanden, daß die Folien derart beschaffen sind, daß sie unter Energiezufuhr miteinander verschweißen können, wobei "verschweißen" bedeutet, daß sich die Materialien der beiden in Kontakt gebrachten und einer Energiezufuhr ausgesetzten Folien im Kontaktbereich nahezu ohne erkennbare Phasengrenze miteinander vermischen, wobei dieses Vermischen erst bei erhöhten Temperaturen - d.h. oberhalb ca. 70 °C, bevorzugt oberhalb ca. 100 °C - einsetzt. Dies kann beispielsweise durch Aufbringen einer Siegelschicht auf mindestens einer Oberfläche erfolgen, wobei die Siegelschicht eine niedrigere Schmelztemperatur als die Basisfolie aufweist. Bei Polypropylenfolien kann dies beispielsweise eine C₂/C₃-, C₂/C₄-, C₃/C₄- und/oder C₂/C₃/C₄- Copolymerdeckschicht sein. Generell ist jede (thermoplastische) Folie einsetzbar, die durch ein geeignetes Verfahren, z.B. Coextrusion, mit mindestens einer funktionalisierten Oberfläche (z.B. Siegelschicht mit niedrigerem Schmelzpunkt als Basisfolie) versehen wird.

Des Kern des Membranelements kann in unterschiedlichen Bauformen hergestellt werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind die sogenannten Spiralwickелеlemente. Sie bestehen aus einer oder mehreren doppelten Membranlagen deren aktive Trennschichten außen liegen. Diese Doppellagen werden jeweils an drei Seiten miteinander verklebt oder verschweißt und bilden sogenannte Membrantaschen. Die offene Seite wird mit dem Permeatrohr, das im Bereich der Membranlagen perforiert oder mit Bohrungen versehen ist, verklebt. Die Membrantaschen werden dann um das Permeatrohr gewickelt. Zweckmäßigerweise rollt man die Membrantaschen zusammen mit einem Abstandshalter (Spacer), beispielsweise einem flächigen Polypropylenetz, um das Permeatrohr. Die Stirnseiten der erhaltenen Rollen werden dann mit 'Anti-Telescoping-Devices' versehen, welche ein teleskopieren der aufgerollten Membranelemente verhindern.

Zur Aufbringung der erfindungsgemäßen Umhüllung auf den Kern gibt es mehrere Möglichkeiten. Das zylinderförmige Membranelement wird mit einer

schraubenförmig umwickelt (s. Abb.2).

Die einzelnen Windungen können sich dabei ganz oder teilweise überlappen (Abb.3), bündig nebeneinander liegen (Abb.4) oder mit Abstand aufgebracht werden (Abb.5).

- 5 Diese Windungen werden zweckmäßigerweise in mehreren Lagen aufgebracht; je nach Grad der Überlappung und Dicke der Polymerfolienbahn zwischen 1 und 400 Lagen. Die Dicke der Umhüllung beträgt zwischen 0,3mm und 28mm.

- 10 Beim Aufbringen der Windungen ist das Einschließen von Luft zwischen den einzelnen Lagen zu vermeiden. Dazu ist ein geeigneter Wert für die Bahnspannung einzustellen. Optional kann eine Andruckwalze zusätzlich eingesetzt werden (Abb.6), wobei die Anpreßkraft so einzustellen ist, daß bei gegebener Bahnspannung Lufteinschlüsse zuverlässig vermieden werden. Die Bahnspannung kann im Bereich von 1N bis 500N
15 werden. Grundsätzlich sind auch größere Bahnbreiten einsetzbar, wenn die Länge des Membranelement entsprechend groß ist. Jedoch sollte sich die maximale Bahnbreite an der Länge des Membranelement orientieren.

- 20 Die Windungen der Polymerfolienbahn werden je nach Breite und Dicke mit einer Geschwindigkeit zwischen 0,1 m/min und 300m/min. aufgebracht.

Der Verbund zwischen den einzelnen Lagen der Polymerfolienbahn wird durch Energiezufuhr, bevorzugt durch eine geeignete Wärmebehandlung hergestellt.

- 25 Wird die Wärmebehandlung während des Aufwickelns vorgenommen, so ist sie so auszuführen, daß die funktionalisierten Oberflächen einen Verbund zwischen den einzelnen Lagen herstellen, bevorzugt werden die beiden Oberflächen im Überlappungsbereich miteinander verschweißt. Die Erwärmung der Polymerfolienbahn bzw. Umhüllung geschieht beispielsweise durch Heißluft, Flamme, Infrarotstrahlung,
30 Mikrowellen, eine oder mehrere heiße Andruckrollen oder jede andere geeignete Wärmequelle.

Während des Umwickelns des Kerns wird die Polymerfolienbahn so erwärmt, daß der Verbund (Verschweißen) beim Kontakt der einzelnen Lagen sofort hergestellt wird oder soweit erwärmt, daß eine geringe weitere Erwärmung der Hülle zum Verbinden (Verschweißen) der einzelnen Lagen führt. Die Erwärmung ist so durchzuführen, daß
5 noch keine signifikante Veränderung der Stabilität oder des Erscheinungsbildes eintritt.

Alternativ läßt sich der Verbund zwischen den einzelnen Lagen auch während des Aufwickelns durch Ultraschallverschweißung herbeiführen.

10 Eine weitere Variante den Verbund herzustellen besteht darin, zuerst alle Lagen der Wicklung aufzubringen und die Wärmebehandlung auf das umwickelte Membranelement anzuwenden. Auch hier sind zur Erwärmung Heißluft, Flamme, Infrarotstrahlung, Mikrowellen oder jede andere geeignete Wärmequelle einsetzbar. Die Erwärmung ist so durchzuführen, daß ein Verbund zwischen allen Lagen der
15 Umhüllung durch die funktionalisierten Oberflächen hergestellt wird. Die Temperatur und die Einwirkdauer sind so einzustellen, daß auch die innen liegenden Lagen der Polymerfolienbahn noch miteinander verbunden werden und gleichzeitig die unter Umständen wärmeren Außenlagen (z.B. bei Erwärmung durch Heißluft) noch nicht signifikant in ihrer Stabilität oder in ihrem Erscheinungsbild verändert werden. Dies kann
20 durch einfache Versuche ermittelt werden.

Die vorgenannten Verfahren können auch kombiniert werden, so daß unterschiedliche Teile der Hülle nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel kann nach dem letztgenannten Verfahren eine dünne Hülle aufgebracht werden, die in
25 einem zweiten Schritt nach dem erstgenannten Verfahren weiter verstärkt wird. Eine umgekehrte Reihenfolge ist ebenso möglich wie auch ersetzen eines Verfahrens durch das zweitgenannte Verfahren. Die Dicken der nach den jeweiligen Verfahren hergestell Hüllen sind im Bereich zwischen 0,3 mm und 28mm einstellbar.

30 Umwicklungen nach den vorgenannten Verfahren können auch so vorgenommen werden, daß nicht nur ein- oder mehrlagige Folien eingesetzt werden, sondern auch

ein- bzw. mehrlagige Folien gleichzeitig aufgewickelt werden. Dabei können die Folien durchaus verschieden voneinander sein.

5 Gleiches gilt für ein stufenweises Umwickeln, wo in einem ersten Schritt eine erste Polymerfolie Anwendung findet und in einem oder mehreren nachfolgenden Schritten auch andere Folien Einsatz finden.

Bei allen Verfahrensweisen muß sichergestellt sein, daß die Membran des Membranelements an keiner Stelle der aktiven Oberfläche geschädigt wird.

10 

15

20



25

30

5

Patentansprüche

1. Membranelement, enthaltend einen Kern und eine Umhüllung, die den Kern umschließt, wobei die Umhüllung aus sich zumindest teilweise überlappenden Polymerfolien gebildet wird, die im Überlappungsbereich miteinander verschweißt sind.
10
2. Membranelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie eine Polypropylenfolie oder Polyesterfolie ist.
15
3. Membranelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie mindestens eine funktionalisierte Oberfläche aufweist.
4. Membranelement nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie eine Coextrudierte Folie ist.
20
5. Membranelement nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Coextrudierte Folie aus einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht besteht, wobei der Schmelzpunkt des Deckschichtpolymers niedriger ist als der Schmelzpunkt des Basischichtpolymers.
25
6. Membranelement nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzpunkt des Deckschichtpolymers zwischen 70 und 130 °C liegt.
7. Verfahren zur Herstellung eines Membranelements, bei dem ein Membrankern mit einer Umhüllung versehen wird, in dem eine funktionalisierte Polymerfolie um den Membrankern gewickelt wird, wobei sich einzelne Lagen der Polymerfolie zumindest in Teilbereichen überlappen und die Polymerfolie zumindest in diesen Teilbereichen durch Energiezufuhr miteinander
30

verschweißt wird.

5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie als Band schraubenförmig um den Membrankern gewickelt wird, wobei sich die einzelnen Lagen des Bandes teilweise überlappen.

10 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie als Band schraubenförmig um den Membrankern gewickelt wird, wobei die einzelnen Lagen des Bandes nebeneinander zu liegen kommen, ohne sich zu überlappen und eine erste Schicht bilden und wobei mindestens eine weitere Schicht nebeneinanderliegender Polymerfolienbänder über die erste Schicht gewickelt wird, die dann mit der darunterliegenden Schicht verschweißt wird.

15 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung eine Dicke von 0,3 bis 28 mm hat.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Band eine Breite von 10 bis 100 mm hat.

20 12. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Band eine Breite von 100 bis 2000 mm hat.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Band mit einer Bahnspannung von 1 bis 500N gewickelt wird.

25 14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Band mit einer Bahnspannung von 100 bis 1000N gewickelt wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Membranelemente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Filter, beispielsweise für die Ultrafiltration, Nanofiltration, Umkehrosmose, Gastrennung oder als Pervaporation. Insbesondere betrifft die

5 Erfindung ein Membranelement, enthaltend einen Kern und eine Umhüllung, die den Kern umschließt, wobei die Umhüllung aus sich zumindest teilweise überlappenden Polymerfolien gebildet wird, die im Überlappungsbereich miteinander verschweißt sind.

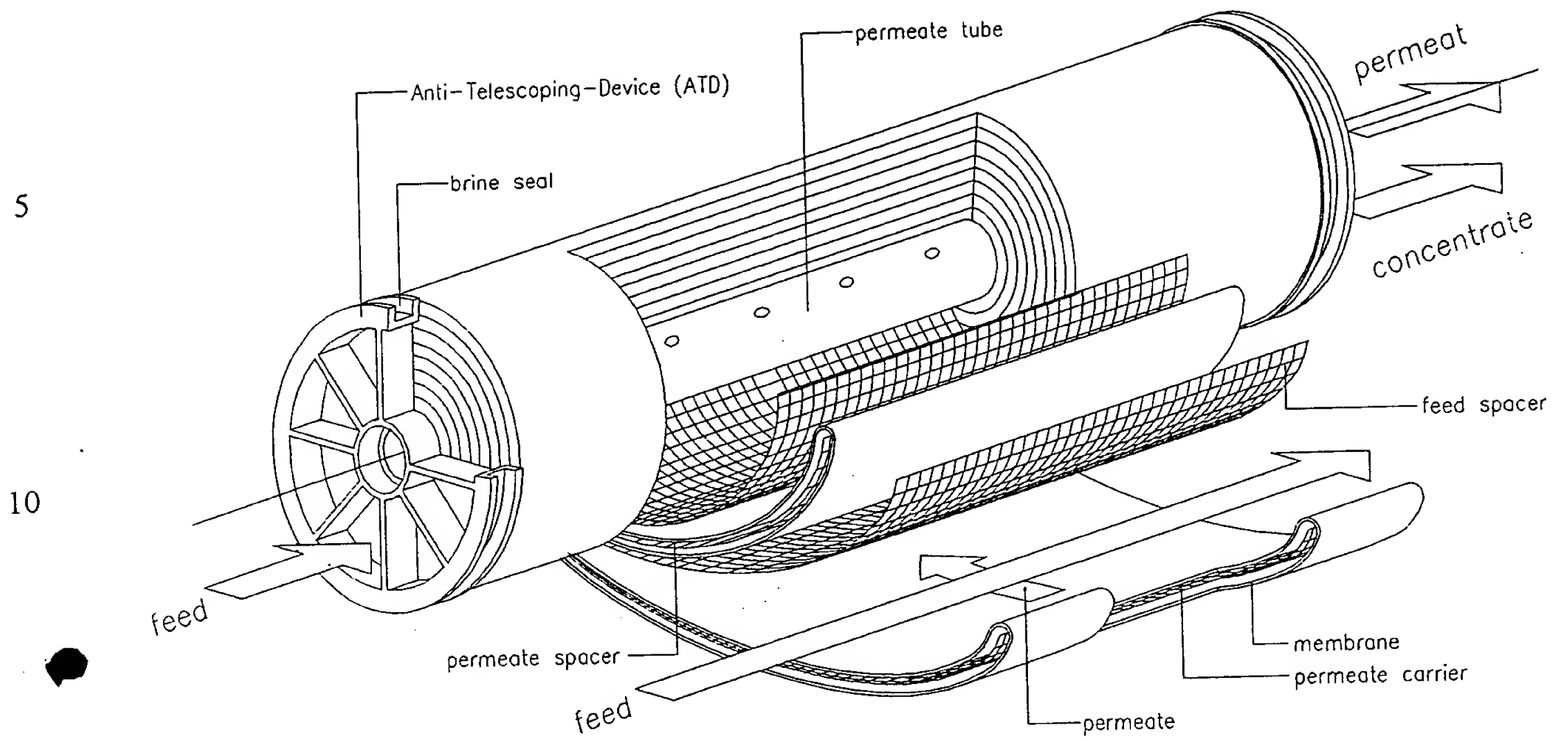


Abb. 1

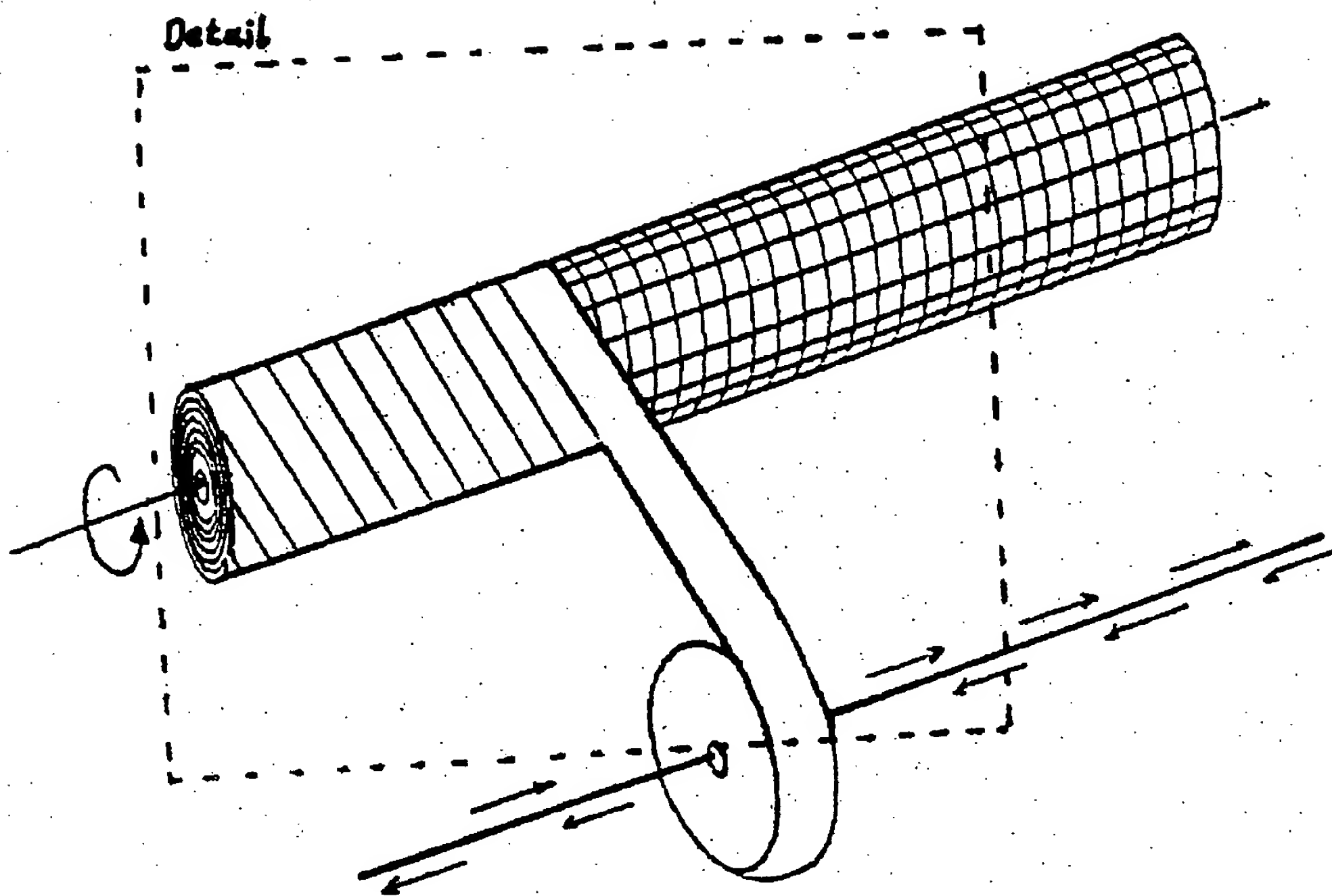


Abb. 2

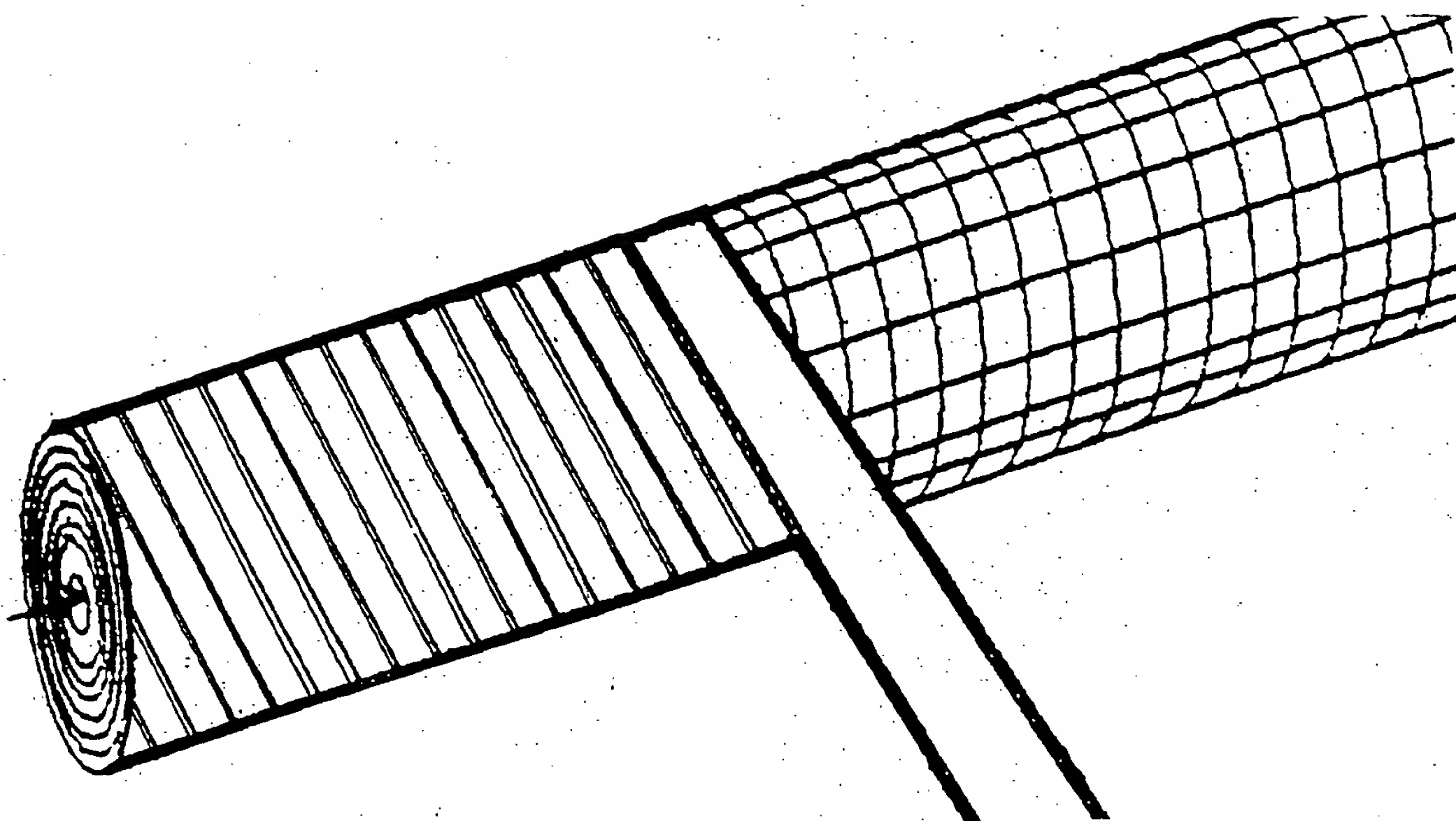


Abb. 3

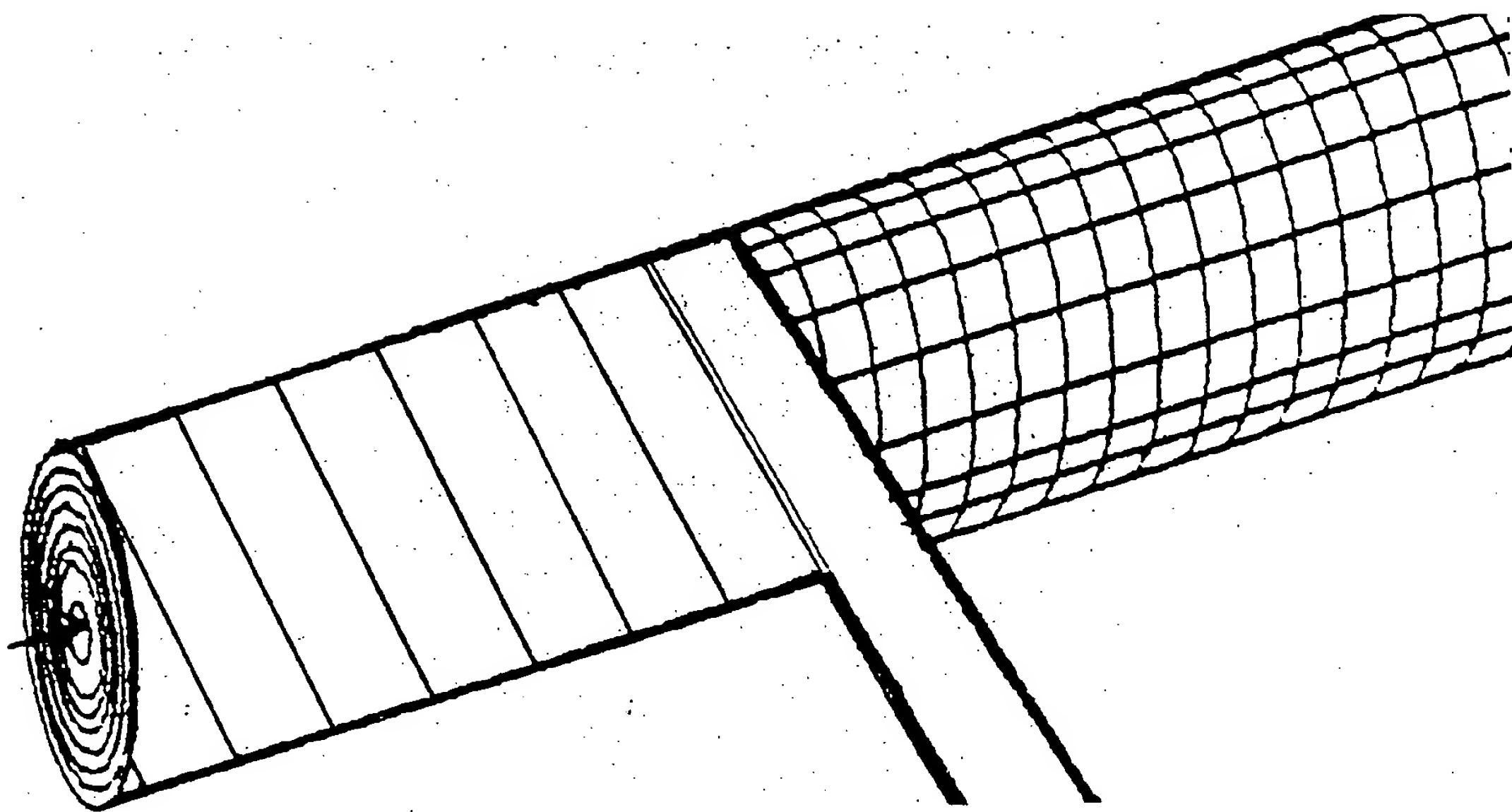


Abb. 4

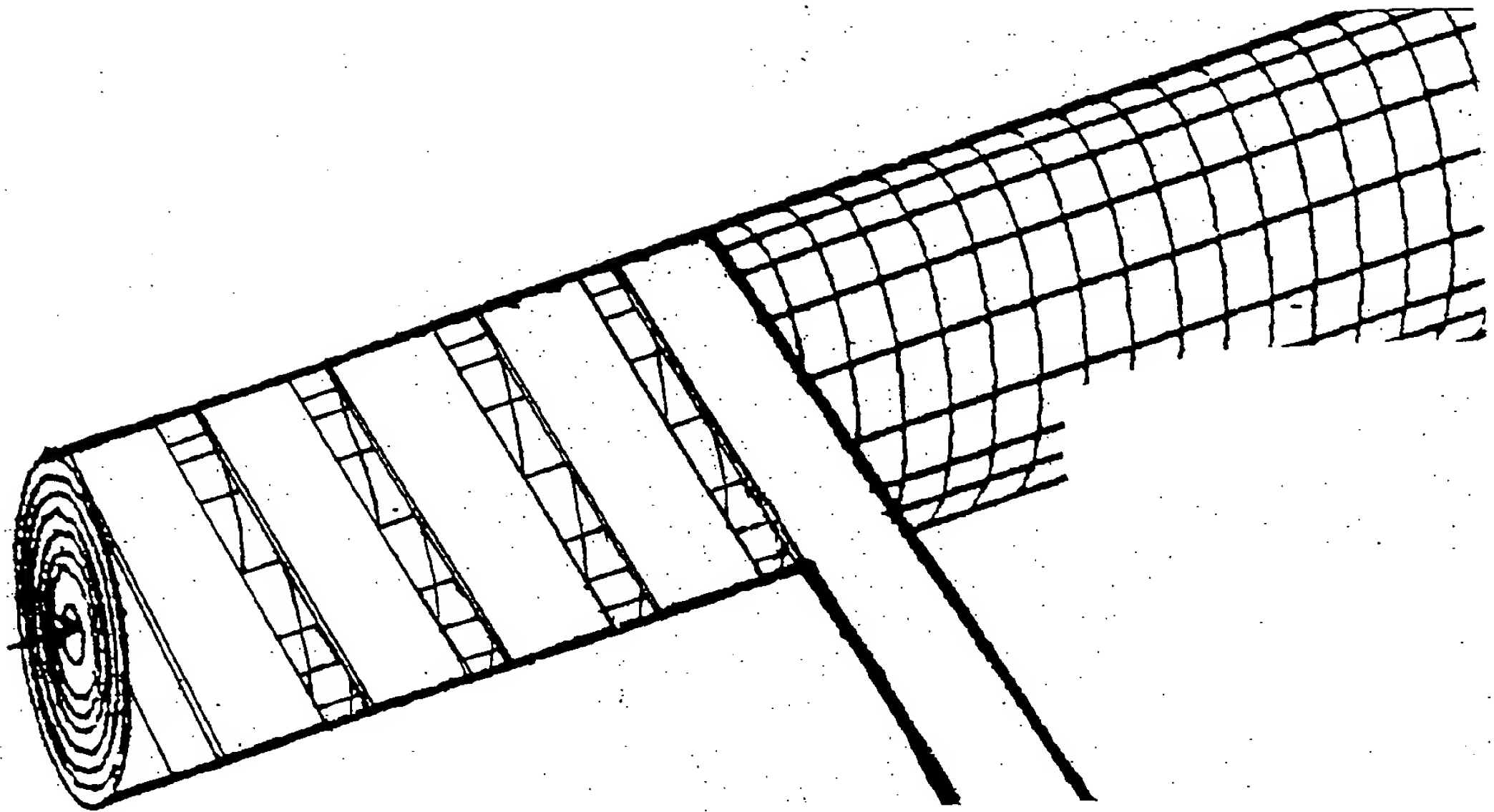


Abb.5

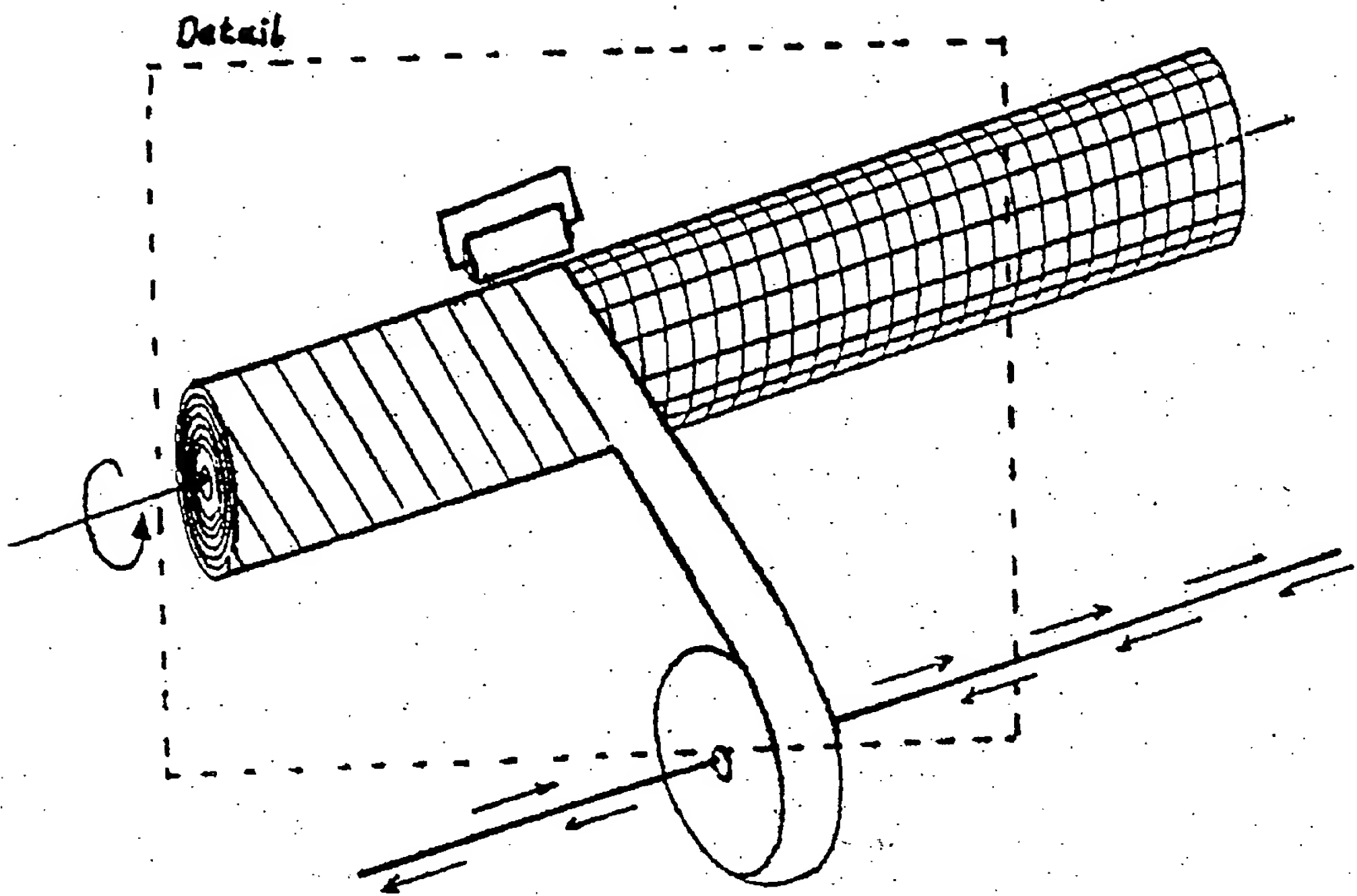


Abb. 6